

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-049304

(43)Date of publication of application : 02.05.1981

(51)Int.Cl.

A01N 43/10
// C07D333/22

(21)Application number : 54-124723

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD
SAGAMI CHEM RES CENTER

(22)Date of filing : 29.09.1979


(72)Inventor : KUROSU YASUHISA
SAKAI KUNIKAZU
KAWADA HIROSHI

(54) EXPELLENT AGAINST SOIL INJURIOUS ORGANISM

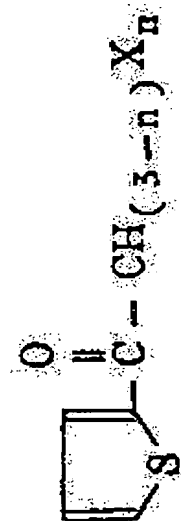
(57)Abstract:

PURPOSE: A more effective and easily handleable expellent against a soil injurious organism, exhibiting a remarkable effect on a root knot nematode and a fungus of the genus *Fusarium*, and comprising a 2-halogeno-substituted acetylthiophene derivative as an active constituent.

CONSTITUTION: An expellent against a soil injurious organism comprising a compound of the formula (X is Cl or Br; n is an integer 1W3) as an active constituent. The compound can be readily prepared by reacting thiophene with a halogeno-substituted acetyl chloride or the corresponding acid anhydride or halogenating the side chain of 2-acetylthiophene. The compound of the formula is mixed with various carriers etc. according to the use thereof and can be readily formulated into any dosage form of an emulsion, granule or wettable powder by the conventional technique for preparing agricultural chemicals. The expellent against a soil injurious organism exhibits a remarkable effect on a root knot nematode and a fungus of the genus *Fusarium* causing much damage to crops without phytotoxicity to crops such as tomatoes and cucumbers.



The chemical structure shows a thiophene ring (a five-membered aromatic ring with one sulfur atom, 'S', at the bottom right vertex). At the 2-position of the thiophene ring, there is a substituent group: a carbon atom double-bonded to an oxygen atom (C=O) and single-bonded to a methylene group (CH₂). The methylene group is further bonded to a halogen atom (X), which is shown in parentheses with a subscript 'n' (CH₂(X)_n).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—49304

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 43/10
// C 07 D 333/22

識別記号 庁内整理番号
7055—4H
6670—4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 土壌有害生物駆除剤

東京都北区王子6丁目2番30号
保土谷化学工業株式会社中央研
究所内

⑯ 特 願 昭54—124723

⑰ 出 願 昭54(1979)9月29日

⑱ 発 明 者 黒須泰久

東京都北区王子6丁目2番30号
保土谷化学工業株式会社中央研
究所内

⑲ 発 明 者 酒井邦和

大和市中央林間5—16—17

⑳ 発 明 者 川田弘志

⑰ 出 願 人 保土谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2
号

⑱ 出 願 人 財団法人相模中央化学研究所

東京都千代田区丸の内1丁目4
番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

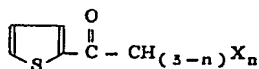
明 細 書

1. 発明の名称

土壌有害生物駆除剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、Xは塩素原子または臭素原子を示し、
nは1～3の整数を示す。)で表わされる化合物
を有効成分として含有することを特徴とする土壌
有害生物駆除剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2—ハロゲン置換アセチルチオフェ
ン誘導体を有効成分として含有する土壌有害生物
駆除剤に関する。

近年、有害土壌生物による畑作物に対する生産
阻害が目目されている。特に集約栽培の盛んな園
芸作物においては、連作のため土壌病虫害の被害
が助長され大きな問題となっている。また、茶樹、

果樹等の永年作物も害虫等による大きな被害が知
られている。

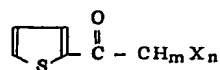
一方、これら有害土壌生物の防除のために、こ
れまで数多くの殺線虫剤、殺菌剤が開発され実用
化されている。その多くのものは、土壌中でガス
として拡散し、このガスに接触することにより活
性を示すものである。このような土壌有害生物駆
除剤としては、EDB(1,2—ジブロモエタン)、
D—D(1,3—ジクロロプロペンおよび1,2—ジ
クロロプロパン)、クロルピクリン(トリクロ
ロニトロメタン)、臭化メチル、カーバム(N—メ
チルジチオカーバメイトの塩)、DCIP(ビス
クロロイソプロピルエーテル)、DBCP(1,2
—ジブロモ—3—クロロプロパン)が代表例とし
てあげられる。

これら薬剤は、常温でガス化して土壌中を容易
に拡散して速やかに薬効を示す反面、土壌から放
散しやすく、引火性、毒性、刺激性等の好ましから
ざる特性をもつため、被覆等厄介な作業を必要
としたり、ガス抜きをした後でないと作付けその

他の農作業ができないなど保管や使用上著しい制約を伴う。また薬効も特異的でなく適用作物が比較的限定される難点がある。

本発明者らはより有効で取扱い易い有害土壌生物を防除する薬剤に関し鋭意検討を重ねた結果、特定の2-ハロゲン置換アセチルチオフェン化合物に特異な作用を見出し、本発明を完成するに至った。

本発明に係る土壌有害生物駆除剤の有効成分である2-ハロゲン置換アセチルチオフェン類は、一般式








(上式において、 $m=0\sim 2$ 、 $n=1\sim 3$ 、 $m+n=3$ である)

で表わされる。これらの化合物は一般にチオフェンとハロゲン置換アセチルクロライドとの反応(下記反応式(1))もしくはチオフェンと相当する酸無水物との反応(下記反応式(2))により、また

(3)

以下、これら化合物の代表例(第1表)をそれらの合成例と共に示すが、本発明に係る化合物はこれらに限定されるものではない。

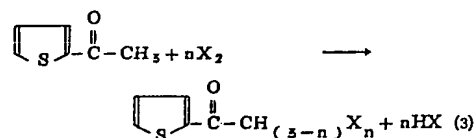
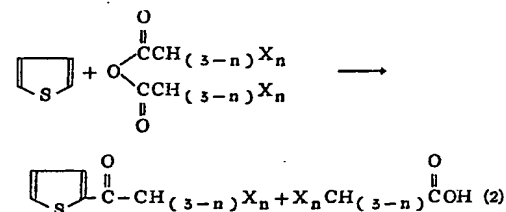
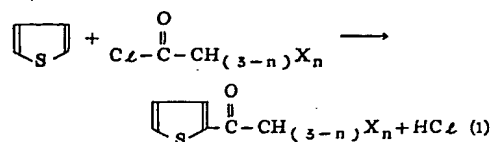
第 1 表

化 合 物	物 性
 -COCH ₂ Cl	m. p. 45~46°C
 -COCCl ₃	b. p. 85~88°C/0.2mmHg
 -COCHCl ₂	b. p. 79~82°C/0.15mmHg
 -COCH ₂ Br	b. p. 117~120°C/4.5mmHg
 -COCHBr ₂	b. p. 104~105°C/0.55mmHg

(5)

特開昭56-49304(2)

は、2-アセチルチオフェンの側鎖ハロゲン化反応(下記反応式(3))により容易に製造することができる。



(上記各反応式において $n=1\sim 3$ である。)

(4)

合成例 1

2-モノクロアセチルチオフェンの合成

塩化アルミニウム片10.5gを20mlの二硫化炭素中で粉砕し、室温で撹拌した。この中にチオフェン5.0gおよびモノクロアセチルクロライド6.7gの混合物の二硫化炭素10ml溶液を1時間で滴下した。更に1.5時間撹拌後、室温、減圧下に溶媒を留去し、2規定塩酸60mlを加え、90°Cで50分間加熱撹拌後、エーテルで抽出した。エーテル層は飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して、油状残留物を得た。これを熱ペンタンで洗い、ペンタン層を分離し、放冷すると白色結晶が析出した。結晶を分別し、2-モノクロアセチルチオフェン6.24gを得た。

NMR(CDCl₃) δ , ppm: 4.57(2H, s), 7.10(1H, m), 7.70(2H, m). MS(70 eV) m/e : 162(21%), 160(55%)(以上M⁺).

(6)

合成例 2

2-トリクロアセチルチオフェンの合成

塩化アルミニウム片 8.5 g を二硫化炭素 10 ml 中で粉砕し室温で攪拌した。この中にチオフェン 4.0 g およびトリクロアセチルクロライド 8.6 g の混合物の二硫化炭素 20 ml 溶液を 1 時間で滴下した。滴下後更に 1 時間室温で攪拌をつづけ、減圧下に溶媒を留去した。これに 2 規定塩酸 4.8 ml を加え、室温で 1.5 時間攪拌後、エーテルで抽出した。エーテル層は飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後、残留物は、減圧蒸留をして、2-トリクロアセチルチオフェン 6.27 g を得た。

NMR (CDCl₃) δ, ppm ; 7.18 (1H, dd), 7.80 (1H, d), 8.16 (1H, d)。IR (液膜) ; 1695, 1615, 1410, 755 cm⁻¹。MS (70 eV) m/e ; 232 (1% 以下), 250 (1% 以下), 228 (1% 以下) (以上 M⁺)。

(7)

に氷冷、減圧下に溶媒を留去した。残留物は減圧蒸留して、2-モノブロモアセチルチオフェン 5.51 g を得た。

NMR (CDCl₃) δ, ppm ; 4.43 (2H, s), 7.42 (1H, m), 7.88 (2H, m)。IR (液膜) ; 3080, 2930, 1660, 1415, 726 cm⁻¹。MS (70 eV) m/e ; 206 (3.27%), 204 (31.9%) (以上 M⁺)。

合成例 5

2-ジブロモアセチルチオフェンの合成

2-アセチルチオフェン 5.05 g を氷酢酸 20 ml 中に溶かし、氷冷、攪拌下でこの中に臭素 12.8 g の酢酸 10 ml 溶液を 40 分間で滴下した。このとき温度は 17~18℃ に保つようにした。滴下終了後、減圧下に約 30℃ に加温し、溶媒を留去した。残留物は減圧蒸留して、2-ジブロモアセチルチオフェン 8.14 g を得た。

NMR (CDCl₃) δ, ppm ; 6.74 (1H, s), 7.33 (1H, dd), 7.99 (1H, dd), 8.20 (1H, dd)。IR (液膜) ;

(9)

合成例 3

2-ジクロアセチルチオフェンの合成

2-アセチルチオフェン 6.31 g を氷酢酸 2.5 ml 中に溶かし、30℃ 以上にないように氷冷攪拌下に塩素ガスを吹き込んだ。反応液がやや黄色に着色した所で、塩素の導入を止め、酢酸を減圧下に除いた。残留物は減圧蒸留をし、2-ジクロアセチルチオフェン 9.07 g を得た。

NMR (CCl₄) δ, ppm ; 6.24 (1H, s), 7.13 (1H, dd), 7.73 (1H, dd), 7.97 (1H, dd)。IR (液膜) ; 3090, 1692, 1413, 727 cm⁻¹。MS (70 eV) m/e ; 196 (1% 以下), 194 (1% 以下) (以上 M⁺)。

合成例 4

2-モノブロモアセチルチオフェンの合成

2-アセチルチオフェン 5.05 g を乾燥エーテル 5 ml 中に溶かし、少量の塩化アルミニウム粉末を加え、0℃ 以下に冷却、攪拌した。この中に臭素 6.4 g を 40 分間で滴下した。滴下終了後直ち

(8)

3090, 3000, 1675, 1415, 730 cm⁻¹。MS (70 eV) m/e ; 286 (3.3%), 284 (6.6%), 282 (3.0%) (以上 M⁺)。

これら 2-ハロゲン置換アセチルチオフェン類は、その用途に応じて各種担体と混合し、乳剤、粒剤、水和剤など任意の形態で使用することができる。ここで使用される担体は液体および固体のいずれでも良く、またこれらの組合せであってもよい。たとえば、ベントナイト、タルク、カオリンクレー、ケイソウ土などの固体担体、あるいはキシレン、メチルナフタレン、イソホロン、シクロヘキサノンなどの不活性溶剤からなる液体担体があげられる。更に製剤に際して乳化性、分散性を与えるために界面活性剤等を配合することができる。製剤は通常広く使用されている農薬製造技術によって容易に調製することができる。

更に、本発明に係る薬剤は単独で使用するのではなく、他の農薬、たとえば除草剤、殺菌剤および殺虫剤、または肥料などと混合して使用することができる。

特開昭56-49304(4)

以下、試験例をあげて本発明に係る化合物のすぐれた効果について説明する。

試験例 1

トマトを指標とするサツマイモネコブ線虫に対する防除効果

サツマイモを寄主として増殖させたサツマイモネコブ線虫 (*Meloidogyne incognita*) 汚染土壌を、直径 5.5 cm、高さ 5.5 cm の紫焼鉢に 70 g 宛詰め、後記実施例 1 に準じて作成した乳剤の所定量を水で希釈し、紫焼鉢表面に灌注した。処理後 7 日目に、鉢当たり 10 粒づつトマト種子を播種した。なお、比較目的で利用した DBCP 剤、DCIP 剤は土壌に混和処理した。試験はガラス温室内 (25~30℃) で実施し、処理後 1 ヶ月目に寄生根こぶ程度および被害を調査した。なお、根こぶ程度及び被害については次の数値により表わした。その結果は第 2 表に示す通りである。試験は 3 回繰返し実施し、それぞれ寄生根こぶ程度を下記 5 段階表示法に従って求め、3 回の平均値を第 2 表に示した。

寄生根こぶ程度の表示

- 0 なし
- 1 少
- 2 中
- 3 多
- 4 甚






被害の表示

- 全く被害を認めない
- ± 生育若干悪い
- +
- ++ 生育極めて悪い
- +++ 発芽せずもしくは枯死

以下余白

01

第 2 表

薬 剤	成分処理量 (Kg/10a)	寄生程度	被害
 -COCH ₂ Cl	10	0.00	+
	5	1.00	—
 -COCHCl ₂	10	0.00	—
	5	0.89	—
 -COCCl ₃	10	0.63	+
	5	1.56	—
 -COCH ₂ Br	10	0.38	±
	5	1.37	—
 -COCHBr ₂	10	0.00	++
	5	1.05	±
DBC P	5	0.33	±
	2.5	1.21	—
DCIP	10	3.27	—
	5	4.00	—
無 処 理	—	4.00	—

03

02

試験例 2

ダイコン萎黄病菌の胞子発芽抑制効果

ダイコン萎黄病菌 (フザリウム菌、*Fusarium oxysporum rafani*) の小型分生胞子をスライドグラス上の三点に付着させ、風乾した。一万、ガラス温室内 (25~30℃) で、試験例 1 と同じ紫焼鉢に無菌土 70 g を詰め、後記実施例 1 に準じて作成した乳剤の所定量を水で希釈し紫焼鉢に灌注した。この中に先に調整したスライドグラスを差し込み、20 時間後における胞子の発芽率を調査した。なお発芽率については次の数値により表わした。その結果は第 3 表に示す通りである。試験は 3 回繰返し実施し、それぞれ発芽率を下記 5 段階表示法に従って求め、3 回の平均値を第 3 表に示した。






発芽率の表示

- 0 発芽せず
- 1 発芽 25% 以下
- 2 発芽 25% から 50% まで
- 3 発芽 50% から 75% まで
- 4 発芽 75% から 100% まで

04






特開昭56-49304(5)

第 3 表

薬 剤	成分処理量 (土壌重量当り ppm)	発芽程度
 COCH_2Cl	300	0.0
	100	0.8
 COCHCl_2	300	0.0
	100	0.2
 COCCl_3	300	0.0
	100	0.0
 COCH_2Br	300	0.0
	100	1.0
 COCHBr_2	300	0.0
	100	0.7
T P N	300	0.3
	100	0.7
ジチアノン	300	0.0
	100	0.5
無 処 理	—	4.0

09

第 4 表

薬 剤	処理量 $\text{Kg}/10\text{a}$	寄生程度	薬害
 COCH_2Cl	10	1.20	—
	5	2.08	—
 COCHCl_2	10	0.08	—
	5	0.90	—
 COCCl_3	10	1.78	—
	5	2.81	—
 COCH_2Br	10	1.88	—
	5	2.51	—
 COCHBr_2	10	1.39	土
	5	2.88	—
D B C P	5	0.17	—
	2.5	1.13	—
無 処 理	—	3.98	—

07

試験例 3

大型ポットにおけるキムウリを指標としたサツマイモネコブ線虫に対する防除効果

サツマイモを寄主として増殖させたサツマイモネコブ線虫 (*Meloidogyne incognita*) 汚染土壌を $1/10000$ a ポット (高さ 14 cm) につめ、後記実施例 2 に準じて作成した粒剤の所定量を混和した。処理後 10 日目にキムウリを 1 ポット 7 粒播種した。試験はガラス温室内 (25 ~ 35℃) で 3 回反復実施した。播種後 1 ヶ月目に寄生根こぶ程度及び被害を調査した。その結果は第 4 表に示す通りである。

以下余白

09

以上の通り本発明に係る化合物は、作物に甚大な被害を与える、ネコブ線虫、及びフザリウム菌に対し卓効を示し、しかもトマト及びキュウリに対しても被害を与えない。

以下に製剤の実施例を示す。文中において部とあるのは、いずれも重量部を示す。

実施例 1 乳剤

2-モノクロロアセチルチオフェン	2 部
メタノール	48 部
アセトン	48 部
RA-900 (乳化剤、東邦化学(株)商標)	1 部
ノナール 205 (乳化剤、東邦化学(株)商標)	1 部

以上を混合溶解し、乳剤とした。

実施例 2 粒剤

2-ジクロロアセチルチオフェン	2.5 部
ケイソウ土	7.5 部

以上を常用粒状化方法によって粒剤とした。

実施例 3 水和剤

2-モノプロモアセチルチオフェン	50 部
------------------	------

特開昭56-49304(6)

手続補正書(自発)

昭和54年12月18日

特許庁長官 川原能雄 殿

カーブレックス 25部
(塩野義製薬商標)
カオリンクレー 20部
ソルボール5039 5部
(分散剤, 東邦化学商標)

以上を混合して、水和剤とした。

実施例4 油剤

2-ジブロモアセチルチオフェン 50部
白灯油 50部

以上を混合して、油剤とした。

実施例5 粒剤

2-ジクロロアセチルチオフェン 30部
カーブレックス 15部
ベントナイト 52部
サーフィノールTGE 2部
(Air products and chemicals商標)
ラビゾールB-80 3部
(分散剤, 日本油脂商標)

以上を混合して、通常の湿式造粒方法により粒剤とした。

1 事件の表示

昭和54年特許第124723号

2 発明の名称

土壌有害生物駆除剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (531) 保士谷化学工業株式会社

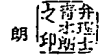
名称 財団法人相模中央化学研究所

4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル

〒105 電話(504)0721

氏名 井理士(6579) 青木



(外3名)

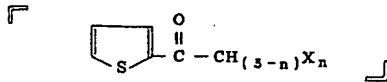
04

5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第3頁第12行~同頁下から5行を
次のように訂正します。



(式中、Xは塩素原子または臭素原子を示し、n
は1-5の整数を示す。)

(2) 明細書第16頁第8行「泥和」を「混和」
と訂正します。

(3) 明細書第17頁第4表第1行「処理薬量」
を「成分処理量」と訂正します。